

π 系を拡張した ESIPT 色素の蛍光発光制御

Fluorescence emission control of ESIPT dyes with an extended π -system

バイオ・マテリアル学科 坂井賢一 (Ken-ichi SAKAI)

Here we report that the fluorescence of an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore, 2,4-dibenzothiazolylphenol (2,4-DBTP) is sensitive to solvent polarity, and that 2,6-DBTP derivative was the best solid-state red fluorophore ($\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$) with a fluorescence quantum yield of 0.32.

励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)は、光励起によるエノール型(E^*)からケト型(K^*)へのプロトン互変異性である。ESIPT 経路して蛍光を発する色素(ESIPT 色素)は、その蛍光波長や強度が溶媒やイオンなどの外的要因に影響を受けやすく、またプロトン移動に伴う大きなストークスシフトのため、自己吸収を回避できる、濃度消光を起こしにくいなど、蛍光プローブや有機 EL などの固体発光材料として優れた特性をもつ。本年度、2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole を基本骨格としてその π 系を拡張した様々な ESIPT 色素を合成し、蛍光特性を評価した。

2,4-DBTP の粉末は強い黄色の蛍光を示した(蛍光極大波長 $\lambda_{\text{em}}=570 \text{ nm}$ 、蛍光量子収率 $\Phi=0.68$)。同様の蛍光はクロロホルム溶液でも観測される($\lambda_{\text{em}}=554 \text{ nm}$ 、励起極大波長 $\lambda_{\text{ex}}=378 \text{ nm}$ 、Stokes シフト $\Delta S=8404 \text{ cm}^{-1}$)。大きな ΔS は ESIPT が起こっていることを示唆しており、よって 570 nm や 554 nm の蛍光バンドは K^* からの遷移に由来すると言える。2,4-DBTP のクロロホルム溶液は 380 nm 以上の可視光領域に吸収を持たず無色透明であるが、極性溶媒の DMF 添加により黄色に着色し、吸収スペクトルには 442 nm と 379 nm に新たなバンドが出現する。それに伴い蛍光スペクトルには、 K^* から黄色蛍光バンドの減少と、青色領域の 410 nm と 485 nm に新たなバンドの出現が確認される (Fig. 1)。クロロホルムと DMF の割合がほぼ等しい時、これら 3つのバンドの強度も等しくなるため、蛍光は白に見える。更に DMF を増やすと 485 nm バンドが優勢になり、蛍光は青へと変わる。このような蛍光のソルバトクロミズムは、2,4-DBTP の K^* , E^* , 及び A^* (フェノール部位のプロトンが脱離したアニオン型) の存在比が溶媒の極性に影響を受けることに起因する。

一方、2,6-DBTP では 4 位にアルコキシ基を導入すると優れた赤色蛍光特性を示すことが判った。アルコキシ基の長さの違う 4 種類の色素を合成したところ、OEt 体は赤色($\lambda_{\text{em}}=633 \text{ nm}$)で且つ Φ_f が 0.32 と高い値を示した。一般に優れた固体赤色蛍光材料には、狭い HOMO-LUMO ギャップを得るための大きな π 系と濃度消光を抑制するための嵩高い置換基が必要である。ESIPT 色素の 2,6-DBTP は、分子サイズが小さく、嵩高い置換基がないにもかかわらず高い Φ_f 値を示した。

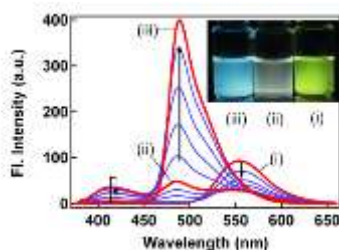


Fig 1. Fluorescence spectral changes by changing the CHCl_3/DMF (v/v) ratio from 10:0 (i) to 0:10 (iii). The inset is a photograph of 2,4-DBTP solutions prepared in CHCl_3 (i), DMF (iii), and $\text{CHCl}_3/\text{DMF}=1:1$ (ii) under irradiation by a 365 nm ultraviolet lamp.

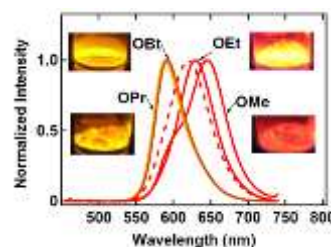


Fig 2. Fluorescence spectra of alkoxy-modified 2,6-DBTP dyes. A dashed line is the spectrum in CHCl_3 solution. They were measured by using 400 nm excitation.